

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



22 SEP 2004



(43) 国際公開日
2003年10月9日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/082463 A1

(51) 国際特許分類⁷: B01J 27/053, 21/06,
23/28, 23/30, B01D 53/86

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03783

(22) 国際出願日: 2003年3月27日 (27.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-090505 2002年3月28日 (28.03.2002) JP
特願2002-136522 2002年5月13日 (13.05.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立造船株式会社 (HITACHI ZOSEN CORPORATION) [JP/JP]; 〒559-8559 大阪府 大阪市 住之江区南港北1丁目7番89号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市来 正義 (ICHIKI, Masayoshi) [JP/JP]; 〒559-8559 大阪府 大阪市 住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会

社内 Osaka (JP). 矢野 和宏 (YANO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒559-8559 大阪府 大阪市 住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 日数谷 進 (HIKAZUTANI, Susumu) [JP/JP]; 〒559-8559 大阪府 大阪市 住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 日比 紀彦, 外 (HIBI, Norihiko et al.); 〒542-0086 大阪府 大阪市 中央区西心斎橋1丁目13番18号 イナビル3階 キシモト特許事務所内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HIGH TEMPERATURE DENITRIFICATION CATALYST AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 高温脱硝触媒およびその製造方法

(57) Abstract: A first high temperature denitrification catalyst for use at a high reaction temperature region of 450 to 800°C, which comprises a composite oxide composed of titanium oxide and an oxide of at least one of tungsten, molybdenum and boron, and exhibits a solid acid strength (Ho) of $\text{Ho} \leq -11.93$; a second high temperature denitrification catalyst for use at a high reaction temperature region of 450 to 800°C, which comprises zirconium oxide and SO_3 or SO_4^{2-} and exhibits a solid acid strength (Ho) of $\text{Ho} \leq -11.93$; and a third high temperature denitrification catalyst for use at a high reaction temperature region of 450 to 800°C, which comprises a carrier comprising a zirconium oxide and SO_3 or SO_4^{2-} and exhibiting a solid acid strength (Ho) of $\text{Ho} \leq -11.93$ and, carried thereon, at least one of tungsten oxide, a molybdenum oxide and boron oxide. The above catalysts can be suitably used in a method for effectively denitrifying an exhaust gas at 450 to 600°C.

(57) 要約: 本発明は、450～600°Cで有効に排ガスを脱硝することができる方法、およびこの方法に用いられる触媒を提供することを目的とする。第1の触媒は、酸化チタンと、タングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種の酸化物とから構成された複合酸化物からなり、かつその固体酸強度 (Ho) は $\text{Ho} \leq -11.93$ である。第2の触媒は、酸化ジルコニウムと SO_3 または SO_4^{2-} よりなり、固体酸強度 (Ho) が $\text{Ho} \leq -11.93$ である触媒であって、反応温度450～800°Cで使用する高温脱硝触媒である。第3の触媒は、酸化ジルコニウムと SO_3 または SO_4^{2-} よりなり、かつ、固体酸強度 (Ho) が $\text{Ho} \leq -11.93$ である担体に、タングステン酸化物、モリブデン酸化物およびホウ素酸化物のうち少なくとも一つを担持させた触媒であって、反応温度450～800°Cで使用する高温脱硝触媒である。

WO 03/082463 A1

明 細 書

高温脱硝触媒およびその製造方法

技術分野

本発明は、ボイラ、ガスタービン、エンジン、燃焼炉等から出る排ガスにアンモニアなどの還元剤を注入し、触媒の存在下に排ガス中の窒素酸化物を選択的に還元除去する脱硝方法（ＳＣＲ法）、およびこの方法に用いられる触媒、並びにその製造方法に関するものである。

背景技術

ＳＣＲ法に用いられる脱硝触媒は、一般にアナターゼチタニアにバナジウム酸化物を吸着担持し、それにタングステン、モリブデンなどの酸化物を添加したものである。この触媒は３５０～４００℃付近に活性反応温度のピークをもち、４００℃以上では反応温度の上昇につれて脱硝性能が低下する。この触媒の代表的特性を図９に示す。上記触媒は、特に４５０℃以上では脱硝性能の急激な低下を示し、５００℃以上ではアンモニアの燃焼によるＮＯ_xの生成が認められるようになる。

最近、排熱回収ボイラを備えないガスタービン等のように、４５０～６００℃でＳＣＲ法による脱硝を実現させる必要がある排ガス系がいくつかあり、排ガスを冷却することなく４５０～６００℃で有効に排ガスを脱硝することができる方法、およびこの方法に用いられる触媒が求められている。

高温域での脱硝には無触媒での窒素酸化物の選択的還元法（ＮＣＳＲ法）が知られているが、この方法での最適な温度

は 700～800℃であり、脱硝性能も実用的には60％が限度である。

従来、上記のような温度領域での使用を目的として、チタニアにタングステン酸化物を担持させた触媒やゼオライト担体にタングステン酸化物を担持させた触媒が提案されている。

しかし、これらの触媒の脱硝性能は、通常の温度範囲で使用するバナジウム酸化物担持の脱硝触媒と比べ明らかに低く、90％以上の脱硝率を得るには大量の触媒、過剰の還元剤の注入、排ガスへの特殊な添加物の注入などが必要になる。

本発明は、450～600℃で有効に排ガスを脱硝することができる方法、およびこの方法に用いられる触媒を提供することを課題とする。

発明の開示

450℃以上の高温で脱硝性能が低下するのは、以下の2要因による。

- ① 触媒表面のアンモニア酸化・分解反応
- ② 触媒へのアンモニア吸着量の減少。

これらの要因に対し、必要かつ十分な対策を講じた触媒を開発すれば、通常温度域でのSCR法と同様なシステムで高温域での効率的な脱硝が行える。本発明は、このような観点からなされたものである。

アンモニアの酸化は、触媒表面に存在する活性化酸素種(O^- , O_2^- 等)による吸着アンモニアからの水素引き抜き作用に端を発すると考えられる。活性化酸素種は温度が高い

ほど容易に生成する。逆に触媒のプロトン (H^+) 供与作用が強ければ、吸着アンモニアは安定な NH_4^+ となり $600^\circ C$ 以下では殆ど酸化・分解作用を受けない。

また、通常の触媒固体表面は $450^\circ C$ 以上では殆どアンモニアの吸着作用を示さない。

すなわち、通常の SCR 脱硝触媒を $450^\circ C$ 以上の高温域で使用すると、アンモニアは殆ど吸着されず、吸着しても少量の吸着アンモニアは周辺に多量に存在する活性酸素種的作用で酸化分解され、 N_2 あるいは NO が生成する。この典型的な例を、上述したように、図 9 に示す。同図から分かるように、 $430^\circ C$ 以下では有効な脱硝性能を示していた触媒が $450^\circ C$ 以上で急激な脱硝性能の低下を示し、 $500^\circ C$ 以上では逆に NO_x の生成が観測される。

触媒固体表面は室温で一般に表面水酸基 ($-OH$) に覆われていると考えられるが、昇温するに従い表面脱水反応により活性酸素種が形成される ($2OH \rightarrow O^- + H_2O$: ルイス酸点の発現)。

固体酸表面では水酸基水素の帯電が認められ (ブレンステッド酸点の発現)、アンモニア吸着性は高いが、昇温に従ってブレンステッド酸点が減少しルイス酸点が増大する。

アンモニアによる SCR 反応は、ブレンステッド酸点とルイス酸点の混在に依って触媒されると考えられるが、両者のバランスが崩れると脱硝性能は低下する。

低温時 : ブレンステッド酸点の増大、ルイス酸点の減少

高温時 : ブレンステッド酸点の減少、ルイス酸点の増大。

以上の観点から、 $450^\circ C$ 以上の高温域においてブレンステッド酸とルイス酸のバランスが適正な範囲にあり、かつ表

面の酸点の数（酸量）が高く、熱的安定性が高い物質が高温域の脱硝触媒として望まれる。

本発明者は、上記考察から、高温でも強いブレンステッド酸点が存在する“固体超強酸”を触媒として用いれば、高温域で実用的な脱硝性能を発揮することを見い出した。

個体超強酸作用を示す物質については、いくつか報告がなされている（「硫酸を利用した固体超強酸触媒の調製」、荒田一志、硫酸と工業、平成9年9月発行、第123頁）。

個体超強酸作用を示す物質の中で、ジルコニウム酸化物に硫酸根（ SO_4^{2-} または SO_3 ）を作用させて得た複合酸化物は、酸強度が最も強いものとして知られている。しかしながら、この化合物はガスタービン排ガスのように SO_x を殆ど含まないガス系で 500°C 以上で使用すると、硫酸根の脱離現象が観測され、脱硝性能が安定しない。酸化錫系統、酸化鉄系統などは超強酸作用とは別に、酸素の解離吸着作用が激しく、アンモニアの酸化を加速し望ましくない。

本発明による第1の触媒は、酸化チタンと、タングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種の酸化物とから構成された複合酸化物からなり、かつ固体酸強度（ H_0 ）が $\text{H}_0 \leq -11.93$ であることを特徴とする高温脱硝触媒である。この固体超強酸は、硫酸以上の酸強度を有する。

本発明による第1の触媒は、例えば、乾燥酸化チタンに、タングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種を含む溶液を含浸させ、次いでこの酸化チタンを乾燥させ酸素雰囲気下に $500 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成することにより得られる。得られる粉状物触媒にバインダーを加え、この混合物を粒状に成形してもよい。酸化チタンの乾燥は好ましくは3

00℃以下の温度で行う。乾燥後は高度の乾燥状態を維持した状態で上記元素の酸化物の含浸を行う。酸素雰囲気下での500～800℃での焼成により酸化チタンと上記元素の酸化物とが複合化される。

原料としての酸化チタンは、99%以上の純度を有し、X線回折で明確な結晶型を示さない非晶質酸化チタンであることが好ましい。

上記粉状または粒状の第1の触媒は、マトリックスとしてのセラミックファイバープレフォーム体の繊維間に分散保持させた板状形態のものであってもよい。

本発明による第1の触媒は、酸化チタンをセラミックファイバープレフォーム体の繊維間に分散保持させ、酸化チタンを乾燥してこれにタングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種を含む溶液を含浸させ、次いで同プレフォーム体を乾燥させ、酸素雰囲気下に500～800℃で焼成することにより得られる、上記金属の複合酸化物からなり、かつ固体酸強度(H_o)が $H_o \leq -11.93$ である板状高温脱硝触媒であってよい。酸化チタンの乾燥およびプレフォーム体の乾燥は好ましくは300℃以下の温度で行う。酸化チタンの乾燥後は高度の乾燥状態を維持した状態で上記元素の酸化物の含浸を行う。酸素雰囲気下での500～800℃での焼成により酸化チタンと上記元素の酸化物とが複合化される。

セラミックファイバープレフォーム体を用いる場合、セラミックファイバープレフォーム体は波板状の折り曲げ成型物と平板状の成型物とを交互に積層してなるハニカム構造物であることが好ましい。

本発明による第1の触媒を用いる脱硝方法では、排ガスに

還元剤を注入し、本発明による触媒に反応温度 $400 \sim 700^{\circ}\text{C}$ で排ガスを接触させ、排ガス中の窒素酸化物を還元除去する。

触媒の固体物性については、比表面積は $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、チタニアの結晶型は焼成温度によって異なるが一般にアナターゼ、ルチルであり、これらが単独でまたは混在して観測される。

タングステン酸化物、モリブデン酸化物および硼素酸化物の割合は生成する酸強度にはあまり影響せず主として酸量に影響する。すなわち、この割合が過小であると生成する超強酸酸量が減少し、過大であると過剰分は超強酸点の生成に寄与せず、反応物質の細孔内拡散性の阻害要因となる。

高温域でのアンモニアSCR触媒にとって重要な点は、X線回折からは非晶質とみなされるアナターゼチタニアを高度に乾燥し、タングステン酸化物、モリブデン酸化物および硼素酸化物の水溶液と接触させ、乾燥・焼成を施して生成させた超強酸点の発現であり、他に多数存在する各種スペクトルデータなど、固体表面構造解析により得られる各種固体物性は、触媒性能に大きな影響を与えない。

本発明による、固体酸強度 (H_0) が $H_0 \leq -11.93$ である第1の脱硝触媒は、つぎのような作用を示す。

第1の脱硝触媒は、表面水酸基の水素の帯電が強いため、高温でも的確にアンモニアを吸着しうる。すなわちアンモニアは上記水素と反応して安定な NH_4^+ イオンとして吸着され、脱硝反応に寄与する。

超強酸性の触媒は、酸素の解離吸着による活性酸素種を生成し難く、SCR脱硝反応にとって好ましくないアンモニアの酸化・分解反応を抑制する。

超強酸性の触媒は、アンモニアの酸化を加速せず、かつ十分に高い酸強度 ($H_0 \leq -11.93$) と酸量を持ち 450°C 以上の高温域でのアンモニア SCR 触媒として好適に使用できる。

本触媒の熱安定性は高く、 800°C の長時間加熱でも活性の低下は微弱である。また、硫酸塩の生成は観測されず、 SO_x 被毒の懸念はない。

つぎに、本発明による第2および第3の触媒について説明をする。

固体超強酸は、酸強度が高いので、表面水酸基水素の帯電が強く高温でも的確にアンモニアを吸着しうる。ここで、アンモニアはプロトンと反応して安定な NH_4^+ イオンとして吸着され脱硝反応に寄与する。

個体超強酸作用を示す物質の中で、ジルコニウム酸化物に硫酸根 (SO_4^{2-} または SO_3) を作用させて得た複合酸化物は、酸強度が最も強いものとして知られている（「硫酸を利用した固体超強酸触媒の調製」、荒田一志、硫酸と工業、平成9年9月発行、第123頁）。

しかしながら、この物質を脱硝触媒として、ガスタービン排ガスのように SO_x を殆ど含まないガス系で 500°C 以上の温度で使用すると、硫酸根の脱離現象が起こり、脱硝性能が安定しない場合がある。また、酸化錫系統、酸化鉄系統などの固体超強酸も知られているが、これらは超強酸作用とは別に酸素の乖離吸着作用が激しく、アンモニアの酸化を加速し望ましくない。

本発明者は、上記考察から、高温でも強いブレンステッド酸点が存在する“固体超強酸”を触媒として用いれば、高温

域で実用的な脱硝性能を発揮することを見い出した。

本発明による第2および第3の触媒は、硫酸根を作用させたジルコニウムから高温での硫酸根の脱離を低減し、高温時のアンモニアSCR反応の活性を安定化させたものである。

すなわち、本発明による第2の触媒は、酸化ジルコニウムと SO_3 、または SO_4^{2-} よりなり、固体酸強度(H^+)が $\text{H}^+ \leq -11.93$ である触媒であって、反応温度 $450 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $550 \sim 750^\circ\text{C}$ の高温域で使用する高温脱硝触媒である。

本発明による第3の触媒は、酸化ジルコニウムと SO_3 、または SO_4^{2-} よりなり、かつ、固体酸強度(H^+)が $\text{H}^+ \leq -11.93$ である担体に、タングステン酸化物、モリブデン酸化物およびホウ素酸化物のうち少なくとも一つを担持させた触媒であって、反応温度 $450 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $550 \sim 750^\circ\text{C}$ の高温域で使用する高温脱硝触媒である。

第2の触媒は、好ましくは、ジルコニウムの硝酸塩または塩化物の水溶液を、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ水溶液あるいはアンモニア水溶液のような塩基溶液の添加により塩基性化し、生じた水酸化ジルコニウム沈殿を、好ましくは濾取ついで水洗し、その後、得られる白色粉体（水酸化ジルコニウム）を好ましくは 300°C 以下で乾燥させ、好ましくは $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $500 \sim 600^\circ\text{C}$ で焼成することにより製造される。

第2の触媒は、また、ジルコニウムの硫酸塩の水溶液を、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ水溶液あるいはアンモニア水溶液のような塩基溶液の添加により塩基性化し、生じた水酸化ジルコニウム沈殿を好ましくは

濾取ついで水洗し、その後、得られる白色粉体（水酸化ジルコニウム）を好ましくは300℃以下で乾燥させ、好ましくは500～800℃、より好ましくは500～600℃で焼成することにより製造される。

第3の触媒の製造において、担体に、タングステン酸化物、モリブデン酸化物およびホウ素酸化物のうち少なくとも一つを担持させるには、通常の含浸担持法が適用されて良いが、担体のイオン吸着性を利用した吸着担持法を用いるのが望ましい。その他は、第2触媒の製造と同じであってよい。

第2および第3の触媒は、基本的に粉末状であるが、セラミックスペーパーの繊維間に分散保持された形態を取ってもよい。これは、触媒10～35重量%を含む、好ましくは0.1規定以下の希硫酸のスラリーをセラミックスペーパーに含浸し、要すれば乾燥した後、焼成することにより製造される。該スラリーは、固形分濃度10～40重量%のシリカコロイド溶液をスラリーに対し0.05～1.0体積比含んだものであってもよい。このような無機バインダーを含むスラリーを用いることにより、より強固な板状触媒が形成される。

第2および第3の触媒は、平板状セラミックスペーパーと波板状セラミックスペーパーとが交互に積層して得られるハニカム構造体の繊維間に分散保持された形態を取ってもよい。これは、触媒10～35重量%を含む、好ましくは0.1規定以下の希硫酸のスラリーを、平板状セラミックスペーパーと波板状セラミックスペーパーとが交互に積層して得られるハニカム構造体に含浸し、要すれば乾燥した後、焼成することにより製造される。該スラリーは、固形分濃度10～40重量%のシリカコロイド溶液をスラリーに対し0.05～1.0体積比含んだものであってもよい。このような無機バイン

ダーを含むスラリーを用いることにより、より強固な板状触媒が形成される。

第2および第3の触媒は、高温において硫酸根の脱離が少なく、強い固体酸性が維持され、アンモニアの酸化を加速せず、かつ十分に高い酸強度 ($H_0 \leq -11.93$) と酸量を持つものであり、したがって、 $450 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $550 \sim 750^\circ\text{C}$ の高温域でアンモニア SCR 反応に好適に使用することができる。

第2および第3の触媒は、熱安定性が高く 800°C の長時間加熱でも活性の低下は微弱である。また、硫酸塩の生成傾向は観測されず、 SO_x 被毒の懸念はない。

固体物性として、比表面積は $10 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、ジルコニア結晶型は正方系と単斜晶系が混在したものであり、ピーク比率などは調製条件によって異なるが、固体酸酸強度・触媒活性には明確な関係は見いだせない。

タングステン酸化物、モリブデン酸化物および／またはホウ素酸化物の担持は、触媒の酸強度にはあまり影響せず、主として酸量に影響する。すなわち、担持量が過小であると生成する超強酸酸量が減少し、過大であると過剰分は超強酸点の生成に寄与せず、反応物質の細孔内拡散性の阻害要因となる。

高温域でのアンモニア SCR 触媒にとって重要な点は、固体超強酸点の発現にあり、各種スペクトルデータなど固体表面構造解析により得られる各種固体物性は触媒性能に大きな影響を与えない。

本発明による第1～3の触媒において、酸強度 (H_0) は、表面水酸基水素の帯電強度またはその電離平衡を示す指標で

あり、一般にはハメット指示薬によって測定される。通常のチタニア、シリカ、アルミナなどの酸強度は $+1.5 \geq H_0 > -5.6$ 程度であり、固体超強酸の酸強度と比較して 10^6 倍以上の相違がある。簡便には、乾燥した固体酸化物をベンゼンに投入してベンゼンの発色現象を観察すれば、超強酸点の発現を定性的に視認することができる。酸量は一般に NH_3 吸着昇温脱離法(NH_3 TPD)により測定される。

本発明を要約すると、次の通りである。

- ① 450～800℃の高温域でのアンモニアSCR触媒として、固体超強酸触媒が好適である。
- ② 多数の固体超強酸物質が知られているが、その中で最も酸強度が高い硫酸根担持ジルコニアは、アンモニア酸化性が低く特に550℃以上での触媒性能が高い。
- ③ 上記物質からなる触媒は、高温での使用時の硫酸根脱離などの影響により性能が安定しない嫌いがあるが、タングステン酸化物、モリブデン酸化物および／または硼素酸化物の担持により、必要な熱安定性が得られる。
- ④ 触媒性能は酸強度、酸量に支配され、その他の固体物性値との関連は薄い。

図面の簡単な説明

図1は実施例1のサンプルの脱硝性能を示す反応温度と脱硝率のグラフである。

図2は乾燥温度の影響を示す反応温度と脱硝率のグラフである。

図3はW酸化物量の影響を示す反応温度と脱硝率のグラフである。

図4は焼成温度の影響を示す反応温度と脱硝率のグラフで

ある。

図 5 は M o 酸化物、B 酸化物を用いた超強酸を示す反応温度と脱硝率のグラフである。

図 6 は板状触媒の性能を示す反応温度と脱硝率のグラフである。

図 7 は反応温度と脱硝率の関係を示すグラフである。

図 8 は NH_3/NO_x モル比と脱硝率の関係を示すグラフである。

図 9 は従来触媒の脱硝性能を示す反応温度と脱硝率のグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明による触媒およびその製造方法を実施例をもって具体的に示す。

実施例 1

(1) チタニアの選定

表 1 に示す各種チタン化合物サンプル A から F を超強酸触媒の原料とした。

各種チタニア

サンプル	チタニアの製法	備考
A	チタン・イソブオキサイド 20% エタノール水溶液を純水に滴下。沈殿を濾取、水洗、空气中 120℃ で 6 時間通気乾燥、100 メッシュ以下に摩砕	SA : 260 m ² /g アナターゼ 純度 : 99% 以上
B	市販のチタニアソル (石原産業製 CSN) を 120℃ で 16 時間通気乾燥。乾燥品を 100 メッシュ以下に摩砕、純水で 3 回水洗、乾燥	SA : 185 m ² /g アナターゼ 純度 : 85% 以上
C	触媒学会参照物質である粒状チタニアを 100 メッシュ以下に摩砕、純水で 3 回水洗、乾燥	SA : 95 m ² /g アナターゼ 純度 : 85% 以上
D	市販のチタニアスラリーを 120℃ で 16 時間通気乾燥。乾燥品を 100 メッシュ以下に摩砕、純水で 3 回水洗、乾燥	SA : 160 m ² /g アナターゼ 純度 : 80% 以上
E	市販のチタニア粉 (ミレニウム社製 G5) を 100 メッシュ以下に摩砕	SA : 230 m ² /g アナターゼ 純度 : 99% 以上
F	市販のチタニア粉 (ミレニウム社製 DT51) を 100 メッシュ以下に摩砕	SA : 200 m ² /g アナターゼ 純度 : 95% 以上

(2) 超強酸点の発現

表 1 に示した各種チタニアを空气中 120℃ で通気乾燥し、冷却せずに迅速に 10.1% のメタ・タングステン酸アンモニウム水溶液に投入し、同液を 3 時間放置した。濾取した固形物を 120℃、3 時間乾燥、空气中 700℃ で 3 時間通気下に焼成した。得られた粉体サンプル A' から F' の比表面積と超強酸点の発現を計測した。計測結果を表 2 に示す。

サンプルの表面積と超強酸点の発現

サンプル	超酸性点の発現	サンプル比表面積	結晶型
A'	明確な超強酸点出現	45 m ² /g	アナターゼ
B'	微量超強酸点出現	55 m ² /g	アナターゼ
C'	出現せず	48 m ² /g	アナターゼ+ルチル
D'	出現せず	62 m ² /g	アナターゼ
E'	明確な超強酸点出現	60 m ² /g	アナターゼ
F'	微量超強酸点出現	55 m ² /g	アナターゼ

(3) 触媒活性

上記粉体サンプル A' から F' を圧縮成型して、10～30 メッシュの粒状触媒とした。各触媒を石英ガラス製の反応管に充填し、電気炉中で 450～600℃ の脱硝性能を下記反応条件で計測した。その結果を図 1 に示す。

反応条件 SV : 90, 000 1/h

入口ガス組成

NO : 50 ppm

NH₃ : 60 ppmO₂ : 10 %H₂O : 10 %CO₂ : 9 %N₂ : バランス

(4) 乾燥温度の影響

上記チタニア粉Eを純水に投入・濾過して含水チタニアを調製し、これを通気乾燥した。得られた乾燥品を100メッシュ以下に摩砕して粉体サンプルGからIとした。この乾燥条件を表3に示す。これらの粉体を冷却せずに上記(2)と同様の操作でW酸化物を担持させ、700℃、3時間焼成を行った。得られたサンプル触媒G'からI'の超強酸点の発現を調べ、上記(3)と同様の条件で触媒性能を測定した。こうして調べた乾燥温度の影響の結果を図2に示す。

乾燥温度と時間

サンプル	乾燥温度	乾燥時間	超強酸点
G	120℃	1時間	明確
H	100℃	1時間	明確
I	60℃	1時間	微弱

(5) W酸化物添加量の影響

上記チタニア粉 E に各種濃度のメタ・タングステン酸アンモニウム水溶液を用いて上記(2)と同様な手法でW酸化物を表4に示す量で担持させ、700℃、3時間焼成を行った。得られたサンプル(J-L)の触媒性能を上記(3)と同様の条件で測定した。こうして調べたW酸化物添加量の影響を図3に示す。

W添加量

サンプル	含浸液濃度	担持量 (W/Ti)
J	5	0.69
K	15	1.03
L	30	1.49

(6) 焼成温度の影響

上記チタニア粉 E に上記(2)と同様な手法でW酸化物を担持させ、表5に示す各種温度で3時間焼成した。得られたサンプル(MからP)の触媒性能を上記(3)と同様の条件で計測した。こうして調べた焼成温度の影響を図4に示す。

焼成温度

サンプル	焼成温度
M	600℃
N	700℃
P	800℃

(7) Mo 酸化物、B 酸化物による超強酸

上記チタニア粉 E に上記(2)と同様な手法で、Mo 酸化物としてモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) または B 酸化物としてオルトホウ酸 (H_3BO_3) を用いてこれらをそれぞれ担持させ、700℃で3時間焼成を行った。Mo 酸化物、B 酸化物による超強酸点 (表 6 に特性を示す) を有する触媒サンプル (Q, R) の触媒性能を上記(3)と同様の条件で計測した。こうして調べたの結果を図 5 に示す。

Mo, B を用いた超強酸

サンプル	担持物	浸漬液濃度	超強酸点
Q	Mo	室温飽和	弱
R	B	室温飽和	弱

(8) 板状触媒の性能

上記チタニア粉 E に上記(2)と同様な手法で W 酸化物を担持させ、これを空气中 600℃で3時間焼成し、W/チタニア系固体超強酸粉を得た。これを100メッシュ以下に摩砕し、純水を加え固形分20重量%のスラリーとした。その際、粉体の凝集防止を目的に水に対し1/1000~1/2000(体積比)の16N硝酸を加えた。このスラリー100重量部に対し、バインダーとして固形分20重量%のコロイダルシリカ(日産化学製スノーテックス0)を20重量部加え、素早く攪拌混合した。

このスラリーにセラミックペーパー(日本無機製SMS05)を浸漬しスラリーをペーパーの繊維間に保持させ、120℃で乾燥、400℃3時間焼成して、固体超強酸粉56g/m²(ペーパー片面)を分散保持した板状触媒を得た。この板状触媒の脱硝性能を異なる温度で下記反応条件で計測した。この結果を図6に示す。

反応試験条件

ガス組成 入口NO : 50 ppm

入口NH₃ / NO_x比 : 0.6 - 1.5

O₂ : 10%

H₂O : 10%

CO₂ : 9%

N₂ : 残部

触媒量 AV : 20 Nm³ / h

(AV = 処理ガス流量 / 触媒幾何表面積)

実施例 2

(1) 水酸化ジルコニウムの調製

表 7 に示す各種ジルコニウム塩を 10 倍容量の 0.01 規定の硫酸酸性溶液に溶解し、それに 1.0 規定の NH_3 水を滴下して生成した白色沈殿物を濾取し、1 回水洗し、120℃で乾燥した。乾燥物を 100 メッシュ以下の粉末に摩砕し、超強酸触媒の原料とした。

	ジルコニウム塩	生成粉体の比表面積
A	オキシ塩化ジルコニウム 8 水和物 $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	SA : 230 m^2/g
B	硫酸ジルコニウム (EAKO CHEMICAL)	SA : 125 m^2/g
C	硝酸ジルコニウム 2 水和物 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SA : 98 m^2/g

(2) 超強酸点の発現

表 7 に示す各種水酸化ジルコニウムの粉末を再度空气中 120℃で通気乾燥し、冷却せずに迅速に 1 mol/l の硫酸アンモニウム水溶液に投入し、この液を加熱蒸発により蒸発乾固した。このとき Zr と硫酸根のモル比率が 0.1 対 1 となるように硫酸アンモニウム水溶液量を調整した。

蒸発乾固物を 120℃で 3 時間乾燥した後、100 メッシュ以下に摩砕し、空气中 600℃で 3 時間焼成した。

得られた超強酸物質の比表面積と超強酸点の発現を測定した。超強酸強度の測定はハメット指示薬では測定できないので、Ar の吸脱着平衡の活性化エネルギーから推定した。結果を表 8 に示す。

	超酸性点の発現	比表面積	結晶型
D	$-12.5 < H_o < -11.9$	$110 \text{ m}^2/\text{g}$	正方晶<単斜晶
E	$H_o < -12.5$	$91 \text{ m}^2/\text{g}$	正方晶>単斜晶
F	$-12.5 < H_o < -11.9$	$76 \text{ m}^2/\text{g}$	正方晶<単斜晶

(3) 触媒活性

最も強い酸強度を示す超強酸物質(E)を圧縮成型して、10～30メッシュの粒状触媒とした。これを触媒(E)とする。

超強酸物質(E)を圧縮成型して得られた10～30メッシュの粒状担体をメタ・タングステン酸アンモニウム1.0mol/1水溶液に30分浸漬し、乾燥し、空气中400℃で3時間焼成して粒状触媒(G)を得た。

石英ガラス製の反応管に粒状触媒(E)を充填し、電気炉中で450～600℃で下記反応条件で脱硝性能を測定した。粒状触媒(G)についても同様の操作で脱硝性能を測定した。この結果を図7に示す。

反応条件 SV : 90, 000 1 / h

(処理ガス流量 / 触媒層体積)

入口ガス組成 NO : 50 ppm

NH₃ : 60 ppm

O₂ : 10 重量%

H₂O : 10 重量%

CO₂ : 9 重量%

N₂ : バランス

(4) 板状触媒の性能

超強酸物質(E)の粉体(100メッシュ以下)に純水を加え、固形分20重量%のスラリーを得た。その際、粉体の凝集防止を目的に水に対し1/1000~1/2000(体積比)の濃硫酸を加えた。

このスラリーにセラミックスペーパー(日本無機製SMS05)を浸漬し、スラリー(固形分+水)をペーパーの繊維間に保持させ、120℃で乾燥し、600℃で3時間焼成して、固形分超強酸粉体を52g/m²(ペーパー片面)を分散保持した板状触媒を得た。これを固形分20重量%のコロイダルシリカ(日産化学製スノーテックス0)に5分間浸漬し、120℃で乾燥して強固な板状触媒(H)を得た。

さらに、板状触媒(H)をメタ・タングステン酸アンモニウム1.0mol/l水溶液に30分浸漬し、乾燥し、空气中600℃で3時間焼成して板状触媒(J)を得た。

脱硝反応装置に板状触媒(H)を充填し、電気炉中で反応温度を500℃、550℃および600℃に調整し、下記反応条件で脱硝性能を測定した。板状触媒(J)についても同様の操作で脱硝性能を測定した。この結果を図8に示す。

反応試験条件

ガス組成 入口 NO : 50 ppm
 入口 NH_3 / NO_x 比 : 0.6 ~ 1.5
 O_2 : 10 重量%
 H_2O : 10 重量%
 CO_2 : 9 重量%
 N_2 : 残部

触媒量 AV : $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$

(AV = 処理ガス流量 / 触媒幾何表面積)

産業上の利用可能性

第1の触媒によれば、 $450 \sim 600^\circ\text{C}$ で有効に排ガスを脱硝することができる。

第2および第3の触媒によれば、 $450 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $550 \sim 750^\circ\text{C}$ の高温域で有効に排ガスを脱硝することができる。

請求の範囲

1. 酸化ジルコニウムと SO_3 または SO_4^{2-} よりなり、固体酸強度 (H^+) が $\text{H}^+ \leq -11.93$ である触媒であって、反応温度 $450 \sim 800^\circ\text{C}$ の高温域で使用する高温脱硝触媒。

2. 酸化ジルコニウムと SO_3 または SO_4^{2-} よりなる担体であって、固体酸強度 (H^+) が $\text{H}^+ \leq -11.93$ である担体に、タングステン酸化物、モリブデン酸化物およびホウ素酸化物のうち少なくとも一つを担持させた触媒であって、反応温度 $450 \sim 800^\circ\text{C}$ の高温域で使用する高温脱硝触媒。

3. ジルコニウムの硝酸塩または塩化物の水溶液を塩基性化し、生じた水酸化ジルコニウム沈殿を乾燥した後、これに硫酸根を担持させ、焼成することを特徴とする請求項1記載の高温脱硝触媒の製造法。

4. ジルコニウムの硫酸塩の水溶液を塩基性化し、生じた水酸化ジルコニウム沈殿を取り出して、要すれば乾燥した後、焼成することを特徴とする請求項1記載の高温脱硝触媒の製造法。

5. セラミックスペーパーの繊維間に分散保持されてなることを特徴とする請求項1または2記載の高温脱硝触媒。

6. 触媒 $10 \sim 35$ 重量%を含む希硫酸スラリーをセラミックスペーパーに含浸し、要すれば乾燥した後、焼成することを特徴とする請求項5記載の高温脱硝触媒の製造法。

7. 平板状セラミックスペーパーと波板状セラミッ

クスペーパーとが交互に積層して得られるハニカム構造体の繊維間に分散保持されてなることを特徴とする請求項1または2記載の高温脱硝触媒。

8. 触媒10～35重量%を含む希硫酸スラリーを、平板状セラミックスペーパーと波板状セラミックスペーパーとが交互に積層して得られるハニカム構造体に含浸し、要すれば乾燥した後、焼成することを特徴とする請求項7記載の高温脱硝触媒の製造法。

9. スラリーに固形分濃度10～40重量%のシリカコロイド溶液をスラリーに対し0.05～1.0体積比加えることを特徴とする請求項6または8記載の高温脱硝触媒の製造法。

10. 請求項1、2、5および7のいずれかに記載の触媒の存在下にアンモニアを還元剤として用い450～800℃で排ガス中のNO_xを還元することを特徴とする高温脱硝方法。

11. 排ガス中の窒素酸化物の選択的接触還元用の触媒であって、酸化チタンと、タングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種の酸化物とから構成された複合酸化物からなり、かつ固体酸強度(H_o)がH_o ≤ -11.93であることを特徴とする高温脱硝触媒。

12. 乾燥酸化チタンに、タングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種の元素を含む溶液を含浸させ、次いでこの酸化チタンを乾燥させ酸素雰囲気下に500～800℃で焼成することにより得られることを特徴とする請求項11記載の高温脱硝触媒。

13. バインダーを加え粒状に成形したことを特徴とする請求項12記載の粒状高温脱硝触媒。

14. 酸化チタンが非晶質酸化チタンであることを特徴とする請求項11～13のいずれかに記載の高温脱硝触媒。

15. セラミックファイバープレフォーム体の繊維間に分散保持されてなることを特徴とする請求項11～13のいずれかに記載の高温脱硝触媒。

16. 酸化チタンをセラミックファイバープレフォーム体の繊維間に分散保持させ、酸化チタンを乾燥してこれにタングステン、モリブデンおよびホウ素のうち少なくとも一種の元素を含む溶液を含浸させ、次いで同プレフォーム体を乾燥させ、酸素雰囲気下に500～800℃で焼成し、上記金属の複合酸化物からなりかつ固体酸強度(H₀)が $H_0 \leq -11.93$ である板状高温脱硝触媒を得ることを特徴とする板状高温脱硝触媒の製造方法。

17. セラミックファイバープレフォーム体が波板状の折り曲げ成型物と平板状の成型物とを交互に積層してなるハニカム構造物であることを特徴とする請求項15または16記載の高温脱硝触媒。

18. 排ガスに還元剤を注入し、請求項11～17のいずれかに記載の触媒に反応温度400～700℃で排ガスを接触させ、排ガス中の窒素酸化物を還元除去することを特徴とする高温域における脱硝方法。

Fig. 1

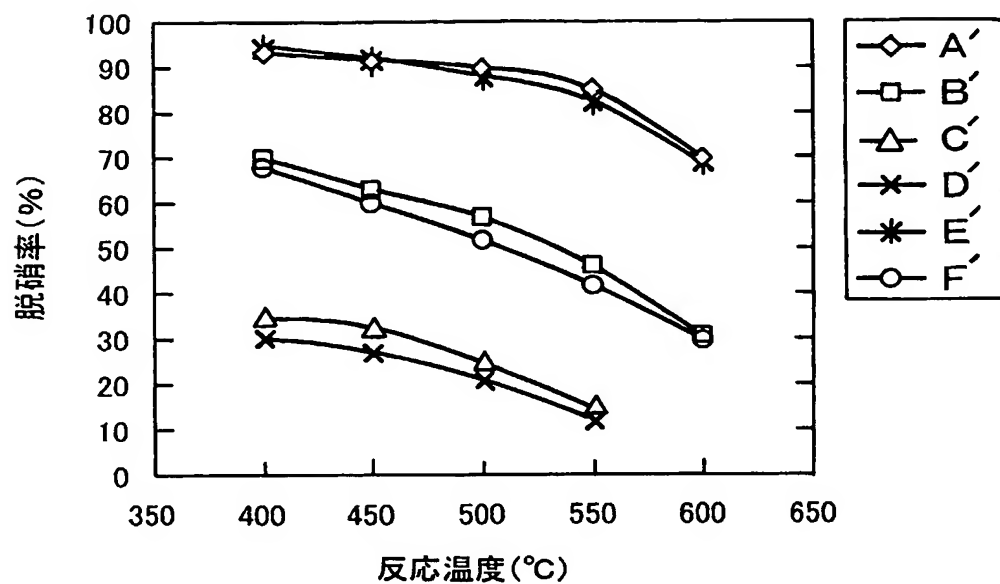


Fig. 2

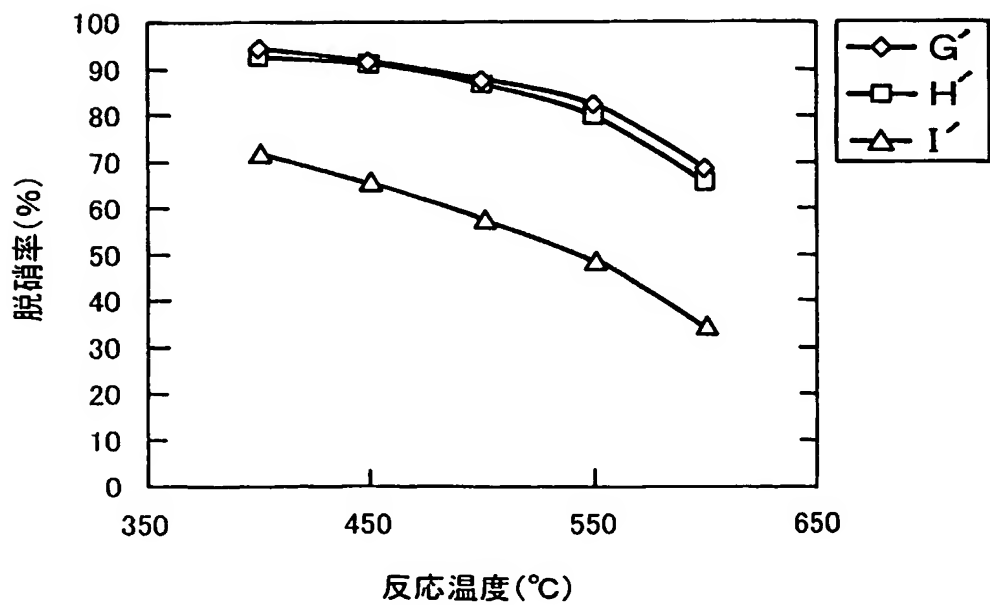


Fig. 3

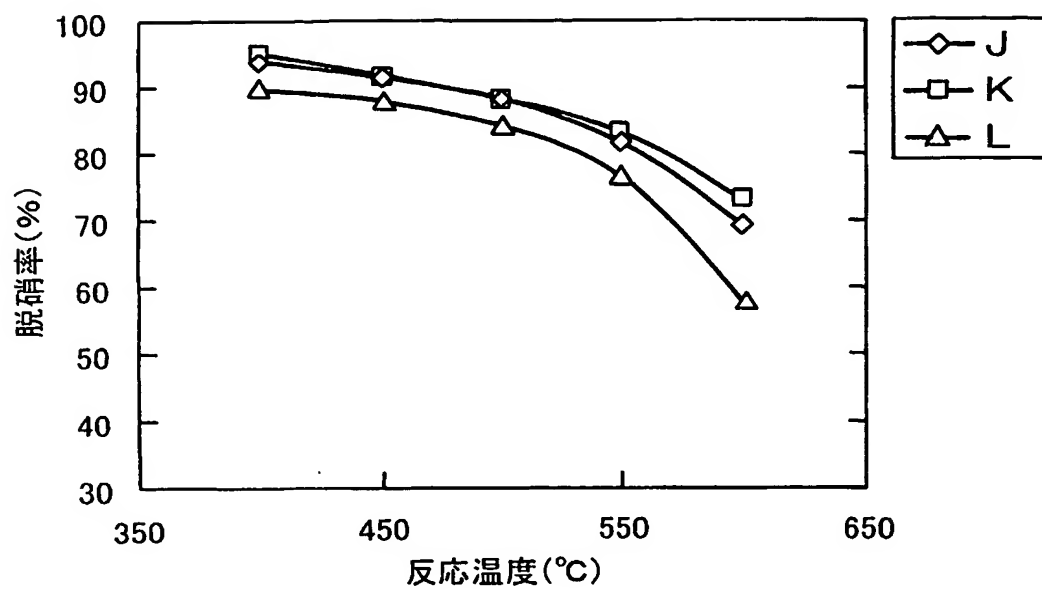


Fig. 4

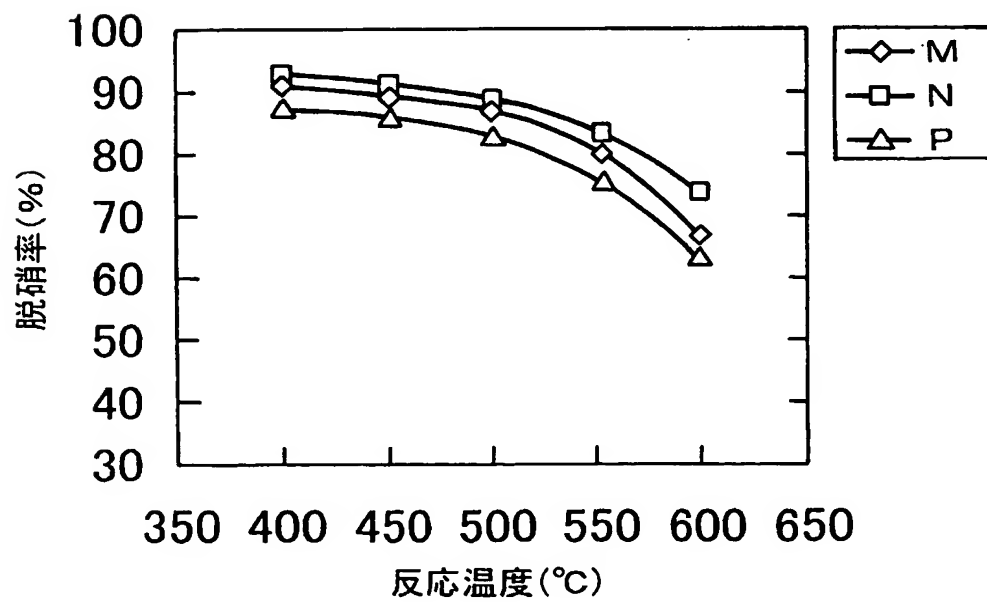


Fig. 5

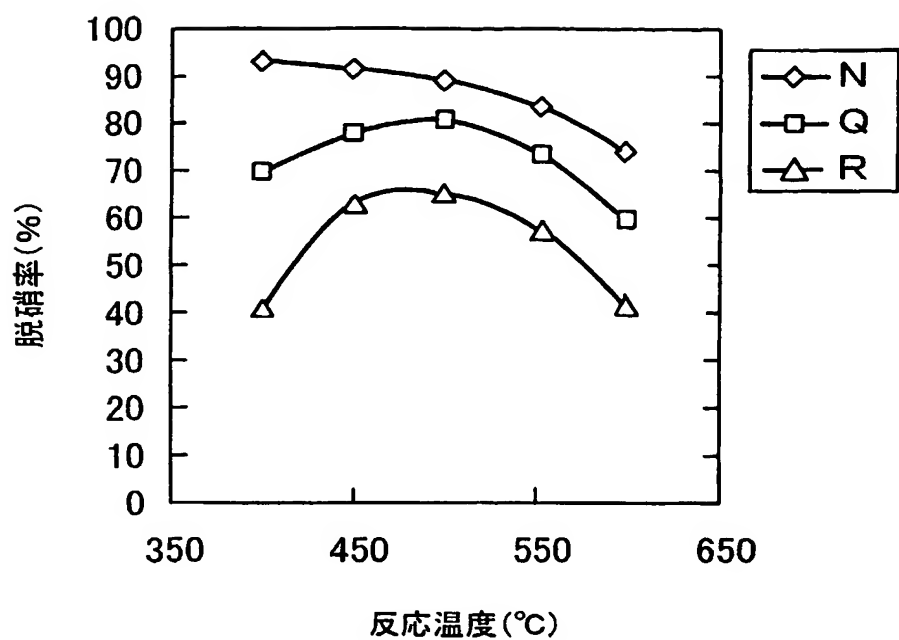


Fig. 6

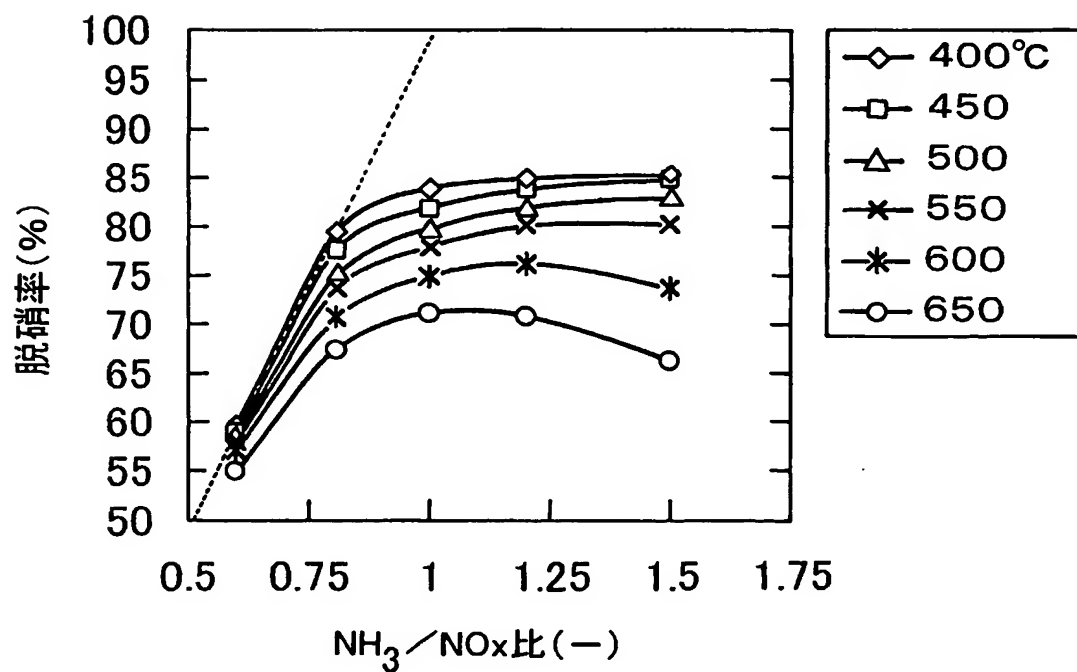


Fig. 7

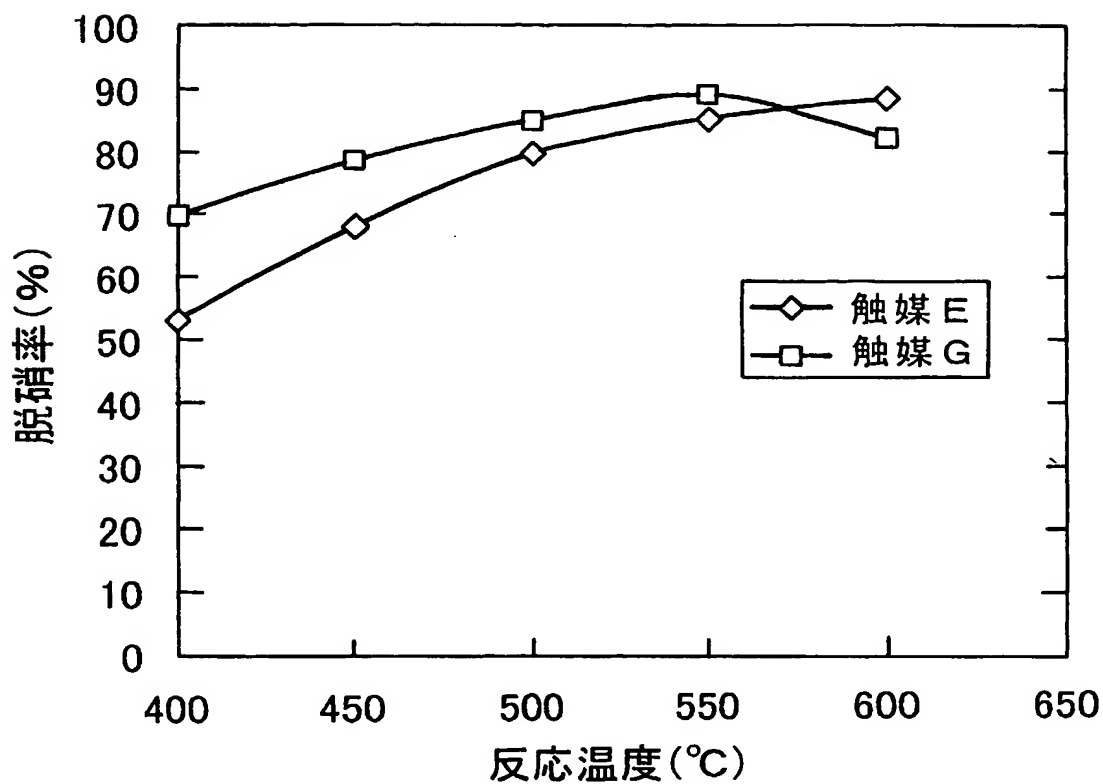


Fig. 9

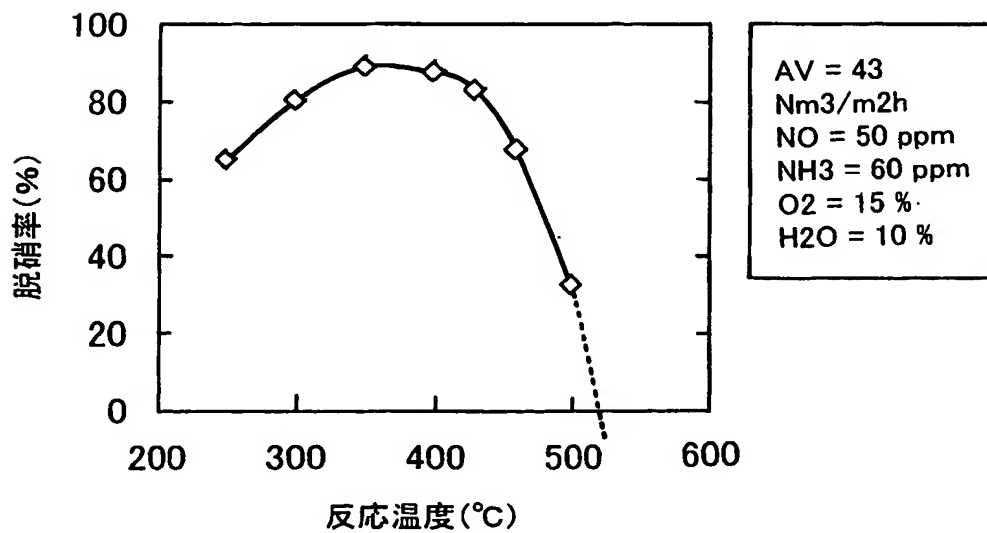
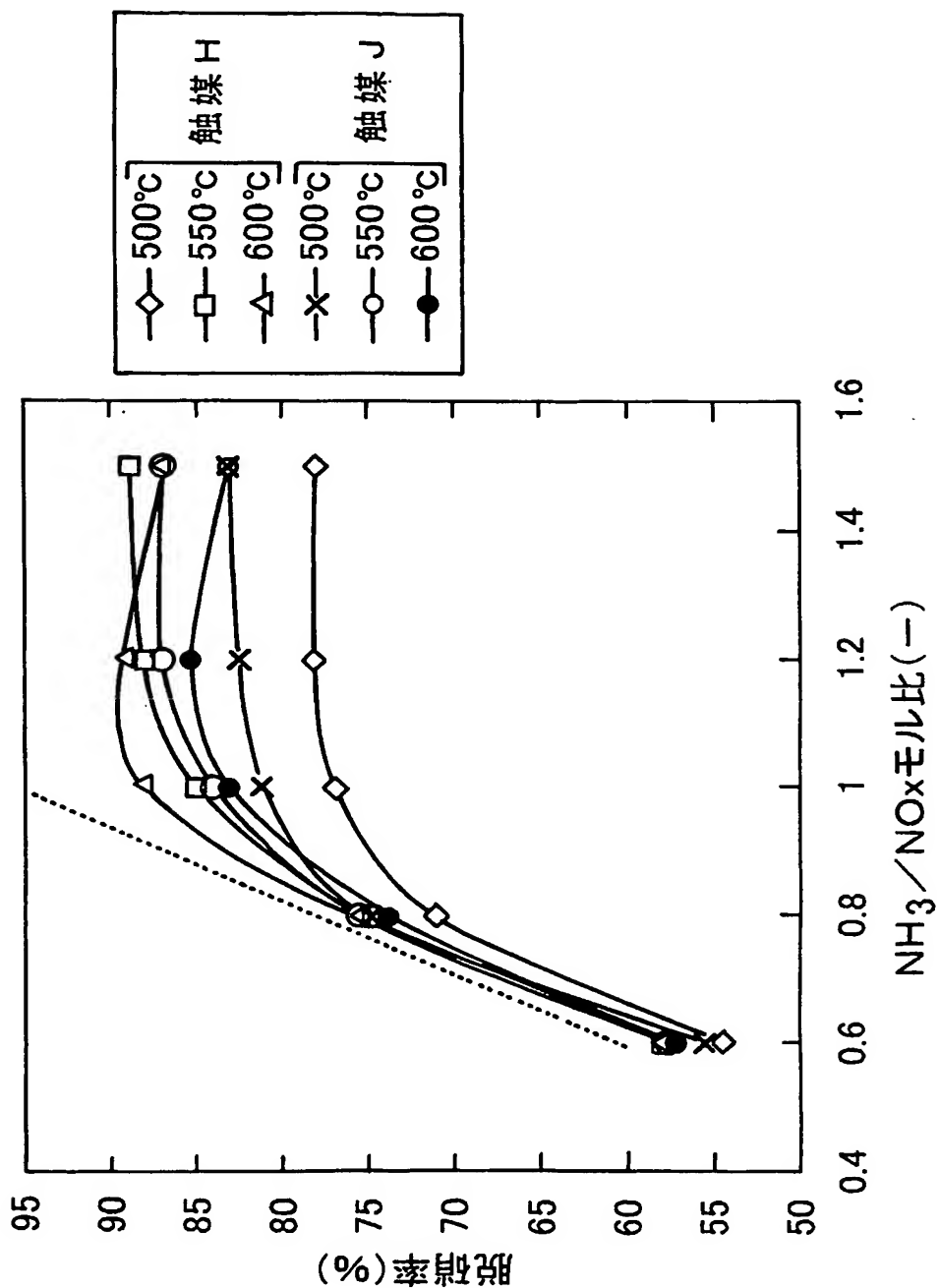


Fig. 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/03783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J27/053, 21/06, 23/28, 23/30, B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Masayoshi ICHIKI et al., "Simple Cycle Gas Turbine- yo Koon Dassho Shokubai no Kaihatsu", Hitachi Zosen Giho, 01 May, 2002 (01.05.02), Vol.63, NO.1, pages 10 to 13	1, 10
X	US 5336476 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, et al.), 09 August, 1994 (09.08.94), Claims; description, column 7, lines 29 to 38; Example 18 & JP 4-90825 A Claims; description, page 4, upper left column, lines 14 to 18; example 2 & EP 459396 A1	1, 3, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 23 June, 2003 (23.06.03)

Date of mailing of the international search report
 15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03783

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58-193733 A (Hitachi Zosen Corp.), 11 November, 1983 (11.11.83), Claims; examples (Family: none)	11, 14-18
Y	US 5658546 A (NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd.), 19 August, 1997 (19.08.97), Claims; examples & JP 7-88368 A Claims; examples	11, 14-18
Y	US 4085193 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL Co., Ltd., et al.), 18 April, 1978 (18.04.78), Claims; examples & JP 50-83264 A Claims; examples & JP 50-89291 A Claims; examples & SE 7415457 A & DE 2458888 A & FR 2254367 A & GB 1495396 A & US 4085193 A & CA 1033543 A	11, 14-18
Y A	Masaki AKIYAMA et al., "Ceramic Paper o Riyo Shita Dassho Shokubai(1)-NOXNON-700 no Tokusei", Shokubai, 1996, Vol.38, No.2, page 103	11, 14-18 1-10, 12-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B 01 J 27/053, 21/06, 23/28, 23/30, B 01 D 53/86

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B 01 J. 21/00 - 38/74, B 01 D 53/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	市来正義, 外1名, シンプルサイクル・ガスタービン用高温脱硝触媒の開発, 日立造船技報, 2002.05.01, Vol. 63, No. 1, p. 10-13	1, 10
X	US 5336476 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, et al.) 1994.08.09, 特許請求の範囲, 明細書第7欄第29-38行, 実施例18, &JP 4-90825 A, 特許請求の範囲, 明細書第4頁左上欄第14-18行, 実施例2 &EP 459396 A1	1, 3, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.06.03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の ファミリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 58-193733 A (日立造船株式会社) 1983. 11. 11, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	11, 14-18
Y	US 5658546 A (NIPPON SHOKUBAI Co. Ltd.) 1997. 08. 19, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 7-88368 A, 特許請求の範囲, 実施例	11, 14-18
Y	US 4085193 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL Co. Ltd., et al.) 1978. 04. 18, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 50-83264 A, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 50-89291 A, 特許請求の範囲, 実施例 & SE 7415457 A & DE 2458888 A & FR 2254367 A & GB 1495396 A & US 4085193 A & CA 1033543 A	11, 14-18
Y	秋山正樹, 外2名, セラミックペーパーを利用した脱硝触媒(1)-NOXN	11, 14-18
A	ON-700の特性-, 触媒, 1996, Vol. 38, No. 2, p. 103	1-10, 12-13

BEST AVAILABLE COPY